

PAT-NO: JP408179467A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08179467 A
TITLE: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE
MATERIAL AND ITS DEVELOPMENT PROCESSING METHOD
PUBN-DATE: July 12, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HONDA, MARI

ONISHI, AKIRA

TANAKA, TATSUO

KOMAMURA, TAWARA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KONICA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06323063

APPL-DATE: December 26, 1994

INT-CL (IPC): G03C001/83, G03C001/06 , G03C005/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the silver halide photographic sensitive material high in sensitivity and small in fog and superior in sharpness and improved in stability against time lapse and capable of obtaining an image small in residual dye stains by the development processing in a short time.

CONSTITUTION: The silver halide photographic sensitive material has, on a supporting body, at least one nonphotosensitive hydrophilic

colloidal layer
 containing a fine solid particle dispersion of a dye
 represented by the formula
 in which D is an N atom or an N<SP>+</SP>R<SB>1</SB> or
 O<SP>+</SP> or
 S<SP>+</SP> group; R<SB>1</SB> is an H atom or an alkyl or
 alkenyl group;
 Z<SB>1</SB> is a nonmetallic atomic group necessary to form
 a heterocyclic
 group; Q is an aryl group or a heterocyclic group;
 X<SP>-</SP> is an anion; k
 is 0 or 1; each of l and m is 0 or 1; n is 1, 2, or 3; and
 each of
 L<SB>1</SB>-L<SB>4</SB> is a methine group and at least one
 of L<SB>1</SB> and
 L<SB>2</SB> is a methine group substituted by an electron
 withdrawing group
 having a Hammett's substituent constant σ_p of
 ≥ 0.3 .

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179467

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/83				
1/06	5 0 1			
5/26				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平6-323063

(22) 出願日 平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 本多 真理

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大西 明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 田中 達夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料およびその現像処理方法

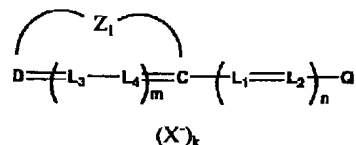
(57) 【要約】

【目的】 高感度でカブリが少なく、鮮鋭性に優れ、経時安定性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにより、さらには短時間の現像処理でも残色汚染の少ない画像を与えるハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【構成】 支持体上に下記一般式(1)で表される染料の固体微粒子分散体を含有する非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有するハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

一般式(1)



式中、D；窒素原子、N⁺R₁ (R₁：水素原子、アルキル基、アルケニル基)、O⁺又は、S⁺、Z₁；複素環を形成するのに必要な非金属原子群、Q；アリール基、複素

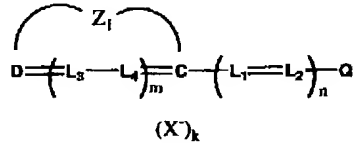
環基、X⁻；アニオン、k；0又は1、m；0又は1、n；1、2又は3、L₁、L₂、L₃、L₄；メチン基、但し、L₁又はL₂の少なくとも1つはハメットの置換基定数σ_p値が0.3以上の電子吸引性基で置換されたメチン基である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に下記一般式(1)で表される染料の固体微粒子分散体を含む非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

一般式(1)



(式中、Dは窒素原子、N⁺R₁(R₁は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、O⁺又は、S⁺を表し、Z₁は複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つはハメットの置換基定数σ_p値が0.3以上の電子吸引性基で置換されたメチン基である。)

【請求項2】 一般式(1)の染料が分子中にカルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

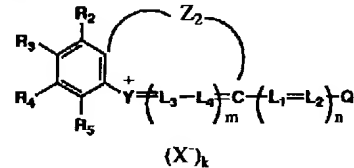
【請求項3】 一般式(1)において電子吸引性基が、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、トリフルオロメチル基又はカルバモイル基から選ばれる電子吸引性基であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料

* 料。

【請求項4】 一般式(1)の染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化2】

一般式(2)

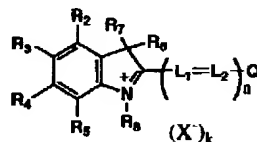


(式中、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子又は置換基を表し、Z₂は5員或いは6員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、YはNR₈(R₈は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、酸素原子又は硫黄原子を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、又はトリフルオロメチル基から選ばれる基で置換されているメチン基を表し、分子中に、カルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又はフェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。)

【請求項5】 一般式(2)の染料が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化3】

一般式(3)



(式中、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子又は置換基を表し、R₆及びR₇は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表し、R₆とR₇とは互いに結合して環を形成しても良く、R₈は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁又はL₂は置換又は非置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、又はトリフルオロメチル基から選ばれる基で置換されているメチン基を表し、分子中に、カルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。)

40※リフルオロメチル基から選ばれる基で置換されているメチン基を表し、分子中に、カルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。)

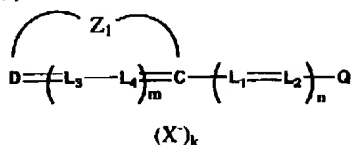
【請求項6】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層あるいは、他の親水性コロイド層中に下記一般式(4)で表されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含むハロゲン化銀写真感光材料において、該支持体と該ハロゲン化銀乳剤層の間に下記一般式(1)で表される染料の固体微粒子分散体の少なくとも1種を含む親水性コロイド層を有することを特徴

3

とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化4】

一般式 (1)



(式中、Dは窒素原子、N⁺R₁ (R₁は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、O⁺又はS⁺を表し、Z₁は複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、トリフルオロメチル基又はカルバモイル基から選ばれる基で置換されたメチン基を表し、分子中にカルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又はフェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。)

【化5】

一般式 (4)



(式中、Aは脂肪族基、芳香族基又は、複素環基を表し、Bは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基を表し、Gは-O-基、-OCO-基、-SO₂-基、-SO-基、チオカルボニル基又はイミノメチレン基を表す。)

【請求項7】 請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料を90秒以下の全処理時間で処理することを特徴とする現像処理方法。

【請求項8】 請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料を45秒以下の全処理時間で処理することを特徴とする現像処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、染料を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、更に詳しくはカブリ、減感等の乳剤影響が少なく、迅速処理中に脱色され残色性が優れた新規な耐拡散性染料を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、写真感光材料と略称する）には、光吸収フィルター、ハレーション防止、イラジエーション防止あるいは感光性乳剤の感度調節の目的で、特定の波長の光を吸収させるべく写真感光材料の構成層中に染料を含有させる

4

ことはよく知られており、染料によって親水性コロイド層を染着させることが行われてきている。カラー写真感光材料における黄色コロイド銀の代替を目的とした染料やX線写真感光材料におけるクロスオーバーカット層の染着染料、印刷写真感光材料における非感光性乳剤層を染着する染料等その用途は広がっている。

【0003】このような目的で用いられる染料としては、その使用目的に応じて良好な吸収スペクトル特性を有することは勿論、例えば現像処理中に完全に脱色され、写真感光材料中から容易に溶出され、処理後に染料による残色汚染が生じないこと、感光性乳剤に対してカブリ、減感等の悪影響を及ぼさないこと、着色された層から他層へ拡散しないこと、写真感光材料あるいは塗布液中において、経時安定性に優れ、変退色しないこと等の諸条件を満足させるものでなければならない。

【0004】今日までに、前記諸条件を満足する染料を見出すことを目的として、多数の研究が行われてきた。例えば米国特許3,540,887号、同3,544,325号、同3,560,214号、特公昭31-10578号及び特開昭51-3623号等にはベンジリデン染料が、また英国特許506,385号及び特公昭39-22069号にはオキシノール染料が、米国特許2,493,747号にはメロシアニン染料が、米国特許1,845,404号にはスチリル染料がそれぞれ提案されている。

【0005】これら従来の染料のいくつかは、乳剤性能に及ぼす作用が比較的小さく、処理工程において、漂白・溶出・消色されるなどの性能を有しているが、耐拡散性の点から見ると不十分であった。即ち、複数の乳剤層のうちの特定の層を選択的に着色させてフィルター層あるいはハレーション防止層として用いる場合は、他層への拡散が著しく、光吸収効果が低下するばかりでなく、他層に対して感度低下、階調変動やカブリ異常等の好ましくない作用を与えるという欠点が見られた。

【0006】染料の他層への拡散を防止する手段として、染料自体を耐拡散化した例えば米国特許2,538,008号、同2,539,009号、同4,420,555号、特開昭61-204630号、同62-32460号、同63-184749号などが開示されている。これらの染料はいずれも脱色性や処理液に対する溶解性が劣り、そのため残色汚染が生じるという欠点を有していた。また、媒染剤を用いて解離性染料を固着し、耐拡散化する方法として例えば、米国特許2,548,564号、同3,625,694号、同4,124,386号などが開示されている。しかし、媒染剤を用いる方法は、写真感光材料構成層中のバインダーである例えばゼラチンが、媒染剤と凝集物を形成したり、粘度を増加させたりして塗布性にムラ、ハジキ等の重大な障害を招く欠点があり、また層間の耐拡散も十分ではなく、しかも処理中の溶出性、脱色性が悪く、高いpHの処理浴を必要としたり、迅速処理適性に劣るという欠点があった。

【0007】更に染料の拡散を防止する手段として、水不溶性で高pHの溶液で溶け易くした染料の固体微粒子

分散体を用いて、特定層を染着する方法があり、例えば米国特許4,855,221号、同4,857,446号、同4,948,717号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同56-12639号、同63-197943号、特開平2-110453号、同2-1838号、同2-1839号、同2-191942号、同2-264247号、同2-264936号、同2-277044号、同4-37841号、世界特許88/04794号などが開示されている。しかしながら、該方法は、染料の耐拡散化の手段としての効果はみられるが、所望の吸収スペクトルを有する染料が得られにくいという欠点があり、迅速処理での脱色性が十分とは言えず、いまだ残色汚染を生じる問題があった。従って、迅速処理においても、脱色性がよく、処理後に残色汚染のない耐拡散染料が強く望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐拡散化された染料について、上記要求に合致し、カブリが少なく経時安定性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0009】別の目的は、高感度で鮮鋭性の優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。また別の目的は、短時間の現像処理で残色汚染の少ない画像を与えるハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0010】

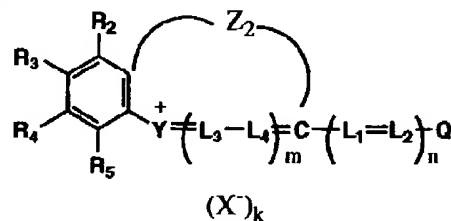
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0011】1) 支持体上に下記一般式(1)で表される染料の固体微粒子分散体を含有する非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有するハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】

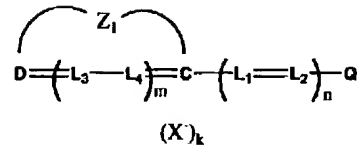
【化6】

一般式(2)



【0018】式中、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子又は置換基を表し、Z₂は5員或いは6員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、YはNR₈(R₈は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す)、酸素原子又は硫黄原子を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は、置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、ア※50

* 一般式(1)



【0013】式中、Dは窒素原子、N⁺R₁(R₁は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す)、O⁺又は、S⁺を表し、Z₁は複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つはハメットの置換基定数σ_p値が0.3以上の電子吸引性基で置換されたメチン基である。

【0014】2) 一般式(1)の染料が分子中にカルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する前記1)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0015】3) 一般式(1)において電子吸引性基が、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、トリフルオロメチル基又はカルバモイル基から選ばれる電子吸引性基である前記1)又は2)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0016】4) 一般式(1)の染料が下記一般式(2)で表される前記1)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】

【化7】

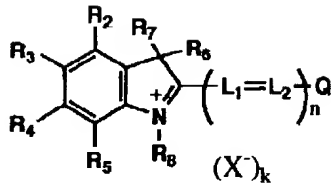
※40 リールスルホニル基、カルバモイル基、又はトリフルオロメチル基から選ばれる基で置換されているメチン基を表し、分子中に、カルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。

【0019】5) 一般式(2)の染料が下記一般式(3)で表される前記4)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】

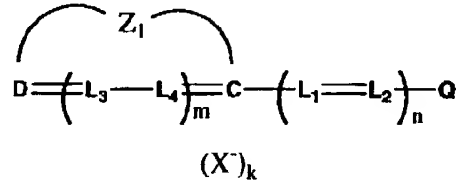
【化8】

一般式 (3)



【0021】式中、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子又は置換基を表し、R₆及びR₇は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表し、R₆とR₇とは互いに結合して環を形成しても良く、R₈は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、nは1、2又は3を表し、L₁又はL₂は、置換又は非置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アル

一般式 (1)



【0024】式中、Dは窒素原子、N⁺R₁ (R₁は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、O⁺又は、S⁺を表し、Z₁は複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Qはアリール基或いは複素環基を表し、X⁻はアニオンを表し、kは0又は1を表し、mは0又は1を表し、nは1、2、3を表し、L₁、L₂、L₃、L₄は、置換又は無置換のメチン基を表す。但し、L₁又はL₂の少なくとも1つは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、トリフルオロメチル基又はカルバモイル基から選ばれる基で置換されたメチン基を表し、分子中にカルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又はフェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。

【0025】

【化10】

一般式 (4)



【0026】式中、Aは脂肪族基、芳香族基又は、複素環基を表し、Bは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基を表し、Gは-O-基、-COO-基、-SO₂-基、-SO-基、チオカルボニル基又はイミノメチレン基を表す。

【0027】7) 前記1) 記載のハロゲン化銀写真感光材料を90秒以下の全処理時間で処理することを特徴とする現像処理方法。

※50

8

*コキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、又はトリフルオロメチル基から選ばれる基で置換されているメチン基を表し、分子中に、カルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する。

【0022】6) 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層あるいは、他の親水性コロイド層中に下記一般式(4)で表されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含むハロゲン化銀写真感光材料において、該支持体と該ハロゲン化銀乳剤層の間に下記一般式(1)で表される染料の固体微粒子分散体の少なくとも1種を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【0023】

【化9】

※【0028】8) 前記1) 記載のハロゲン化銀写真感光材料を45秒以下の全処理時間で処理することを特徴とする現像処理方法。

【0029】以下、本発明を更に具体的に説明する。

【0030】本発明の前記一般式(1)、(2)または(3)で表される染料について説明する。一般式(1)のZ₁で表される複素環基としては、ビリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基、インドレニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチオビリリウム基等が挙げられる。

【0031】一般式(2)のZ₂を含む複素環基としては、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基、インドレニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチオビリリウム基等が挙げられる。

【0032】一般式(1)、(2)または(3)のQで表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ジュロリジル基が、複素環基としては、ビリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、

オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基等が挙げられる。

【0033】一般式(1)の Z_1 で表される複素環基、及び一般式(2)の Z_2 を含む複素環基、一般式

(1)、(2)または(3)のQで表されるアリール基および複素環基は、置換基を有するものを含み、該置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイル基等が挙げられ、これら置換基は2種以上組合わせて有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、炭素数1~6のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、メチレンジオキシ基、n-ブトキシ基等)、置換アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-ブチル)アミノ基、N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ基、N-エチル-N-メタンスルホンアミドエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、4-カルボキシフェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等)、アシル基(例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、ブチルカルボニル基、フェニルカルボニル基、4-エチルスルホンアミドフェニルカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)であり、これら置換基を組合わせてもよい。

【0034】一般式(1)、(2)または(3)の L_1 、 L_2 で表される置換又は無置換のメチン基、及び一般式(1)(2)の L_3 及び L_4 で表される置換又は無置換のメチン基において、該置換基としては、前記一般式(1)の Z_1 で表される複素環基、及び一般式(2)の Z_2 を含む複素環基、一般式(1)、(2)または(3)のQで表されるアリール基および複素環基上の置換基として上で示した基が挙げられる。

【0035】一般式(1)、(2)または(3)の L_1 及び L_2 で表される置換又は無置換のメチン基は、少なくとも1つは電子吸引性基で置換されており、その電子

吸引性置換基としては、置換基定数Hammettの σ_p 値(藤田稔夫編、"化学の領域増刊122号薬物の構造活性相関", 96~103頁(1979)南江堂などに記載されている。)が0.3以上の基が好ましく、例えばシアノ基、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、4-ヒドロキシフェノキシカルボニル基)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、4-カルボキシフェニルカルバモイル基等)、アシル基(例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、ブチルカルボニル基、フェニルカルボニル基、4-エチルスルホンアミドフェニルカルボニル基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、オクチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロスルホニル基等)、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0036】一般式(1)のDは窒素原子、 N^+R_1 (R_1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、 O^+ 又は、 S^+ から選ばれ、一般式(2)のYは NR_8 (R_8 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルケニル基を表す。)、酸素原子又は、硫黄原子から選ばれ、ここで、 R_1 で表されるアルキル基及び一般式(2)、(3)の R_8 で表されるアルキル基としては、炭素原子数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、2-メトキシエチル基、N,N-ジメチルカルバモイルメチル基、3-カルボキシプロピル基、4-スルホプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-カルボキシブチル基等が挙げられ、アルケニル基としては、炭素原子数1~6のアルケニル基が好ましく、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-カルボキシ-1-プロペニル基等が挙げられる。

【0037】一般式(2)、(3)の R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては、前記一般式(1)の Z_1 で表される複素環基、及び一般式(2)の Z_2 を含む複素環基、一般式(1)、(2)、(3)のQで表されるアリール基および複素環基上の置換基として上で示した基が挙げられる。

【0038】一般式(3)の R_6 、 R_7 は置換又は無置換のアルキル基又はアルケニル基を表し、 R_6 と R_7 は互いに結合して環を形成しても良く、該アルキル基、アルケニル基としては、前記一般式(1)の R_1 、一般式(2)、(3)の R_8 で表される基が挙げられる。 R_6 と R_7 が互いに結合して形成する環としては、置換もしくは無置換のシクロヘキシル環、ベンゼン環、炭素縮合環(例えば、ナフタレン環、テトラリン環等)、複素縮合

11

12

環（例えば、キノリン環、テトラヒドロキノリン環、ジュロリジン環等）等が挙げられる。

【0039】一般式（1）、（2）または（3）のX⁻で表されるアニオンとしては、ハロゲンイオン（Cl⁻、Br⁻、I⁻）、ClO₄⁻、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン等が挙げられる。

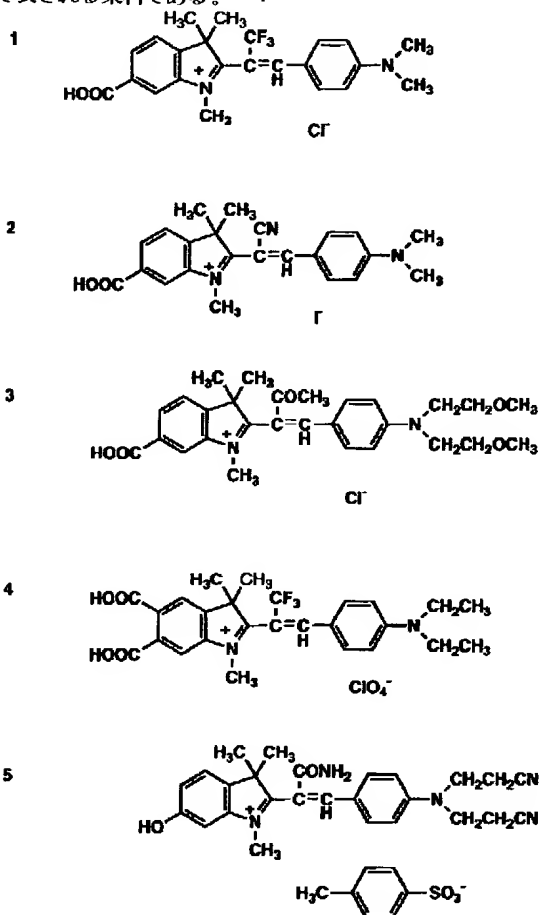
【0040】本発明の一般式（1）で表される染料において、好ましくは、一般式（2）で表される染料が、更に好ましくは、一般式（3）で表される染料である。*

*又、特に好ましくは一般式（1）、（2）または（3）において、分子中にカルボキシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基又は、フェノール性水酸基の少なくとも1つを有する染料である。

【0041】以下に本発明の染料の具体例を示すが本発明の範囲はこれらに限られるものではない。

【0042】

【化11】



【0043】

※ ※【化12】

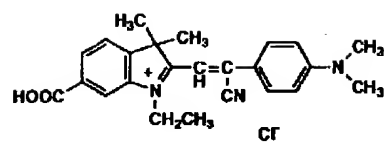
(8)

特開平8-179467

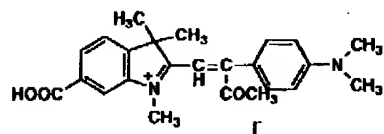
13

14

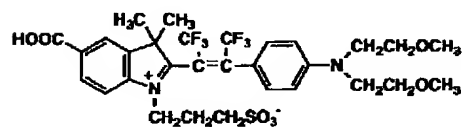
6



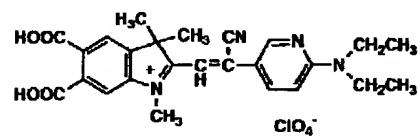
7



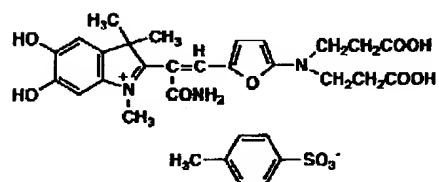
8



9



10



【0044】

* * 【化13】

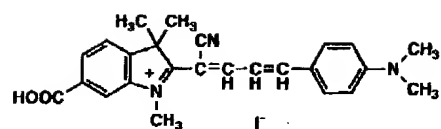
(9)

特開平8-179467

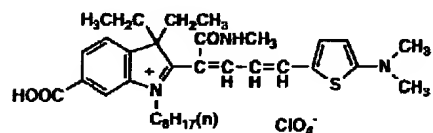
15

16

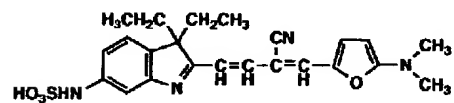
11



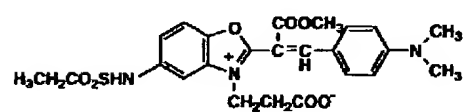
12



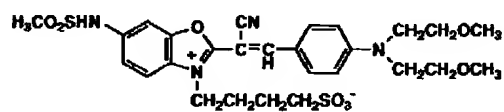
13



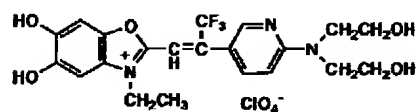
14



15



16



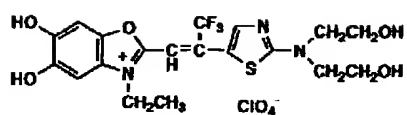
【0045】

* * 【化14】

(10)

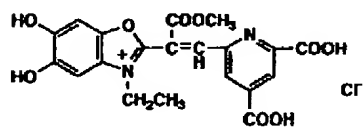
特開平8-179467

17
17

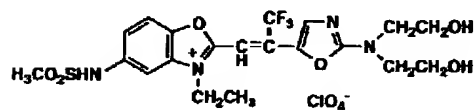


18

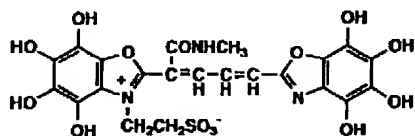
18



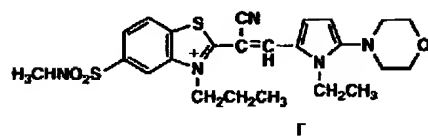
19



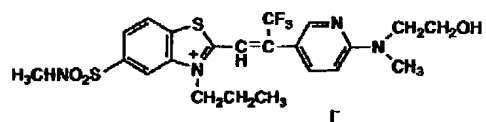
20



21



22



【0046】

* * 【化15】

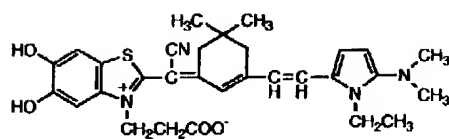
(11)

特開平8-179467

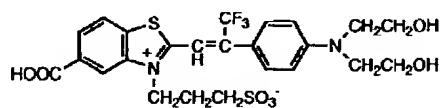
19

20

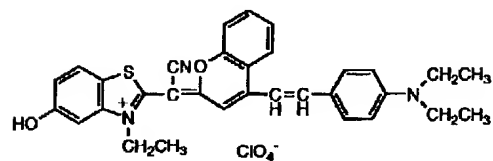
23



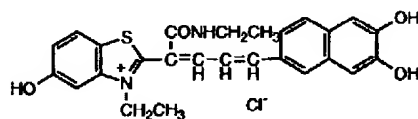
24



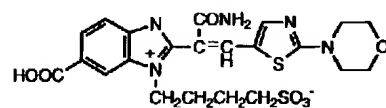
25



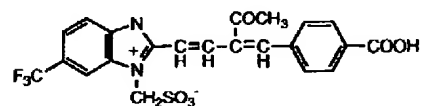
26



27



28

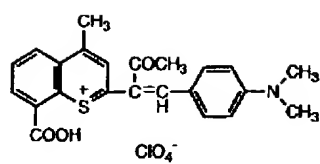


【0047】

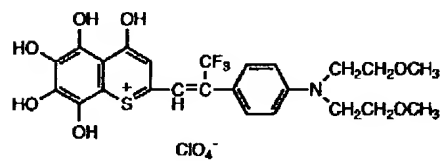
30【化16】

21

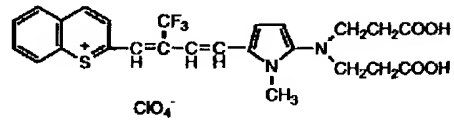
29



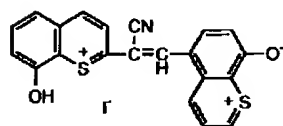
30



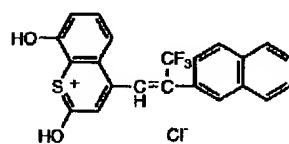
31



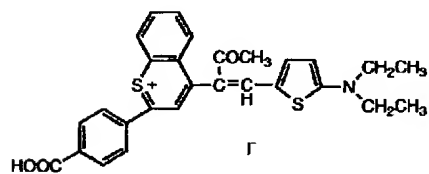
32



33



34



【0048】

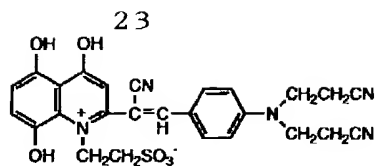
【化17】

(13)

特開平8-179467

24

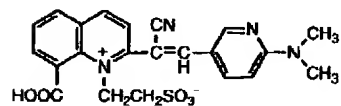
35



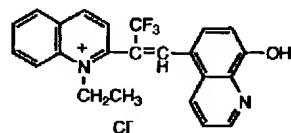
【0049】

【化18】

36

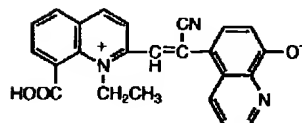


37

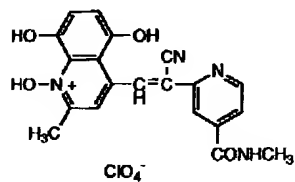


10

38

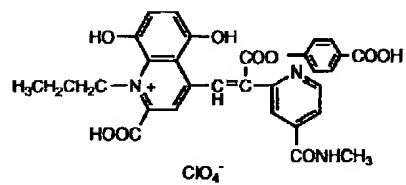


39



20

40



30

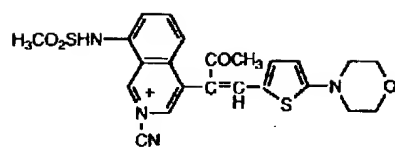
(14)

特開平8-179467

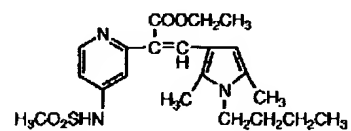
25

26

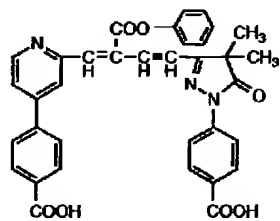
41



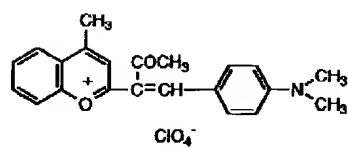
42



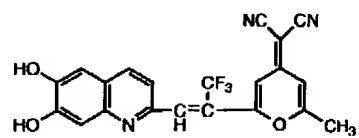
43



44



45



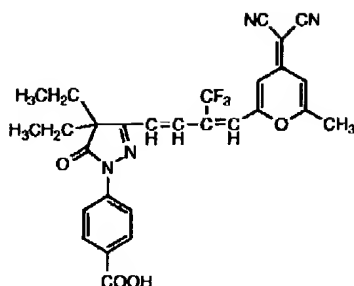
【0050】

* * 【化19】

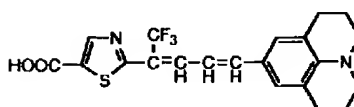
27

46

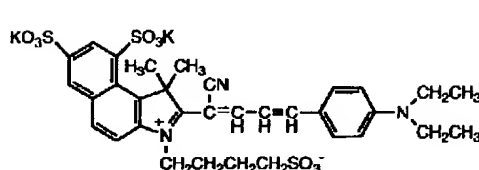
28



47



48



【0051】以下に、本発明に用いられる染料の具体的な合成例を示す。

【0052】合成例1 例示染料 11

4-N,N-ジメチルアミノノール皮アルデヒド1.56gと2-シアノメチル-6-ヒドロキシカルボニル-1-メチル-3,3-ジメチルインドリウムヨード3.00gを無水酢酸10.0ml中で混合し、加熱還流下、3時間反応させた。析出物を濾別し、エタノールで十分に洗浄した。この粗結晶をメタノール50ml中に入れて懸濁洗浄し、濾別した後、乾燥して青紫色結晶3.1gを得た。得られた染料の構造は、NMRスペクトル及びmassスペクトルで確認した。

【0053】本発明に係る染料の固体微粒子状分散物を製造する方法としては、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同63-197943号、平3-182743号、世界特許W088/04794号等に記載された方法を用いることができる。具体的には、界面活性剤を使用して例えばボールミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、ローラーミル、ジェットミル、ディスクインペラーミル等の微分散機を用いて調製することができる。また、染料を弱アルカリ性水溶液に溶解した後、pHを下げて弱酸性とすることによって微粒子状固体を析出させる方法や染料の弱アルカリ性溶解液と酸性水溶液を、pHを調整しながら同時に混合して微粒子状固体を作製する方法によって染料の分散物を得ることができる。染料は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合には、それぞれ単独に分散*

した後混合してもよく、また、同時に分散することもできる。

【0054】本発明に係る固体微粒子状に分散された染料は、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ となるように分散することが好ましく、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ である。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、さらに好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となる固体微粒子分散物である。ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0055】

$$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

前記染料の固体微粒子状分散物を製造する際に界面活性剤を使用してもよく、界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれでも使用できるが、好ましくは、例えばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、スルホ琥珀酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチエンアルキルフェニルエーテル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類などのアニオン性界面活性剤および例えばサポニン、アルキレンオキサイド誘導体、糖のアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤である。

【0056】界面活性剤の添加位置は、分散前、分散中

あるいは分散後の任意の位置でよいが、好ましくは染料の分散開始前に添加するのがよい。また、必要によっては分散終了後にさらに染料分散液に添加してもよい。これらアニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤は、それぞれ単独で使用してもよく、またそれぞれ2種以上を組合わせてもよく、さらに両者の活性剤を組合わせて用いてもよい。アニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤の使用量は、活性剤の種類あるいは前記染料の分散液条件などによって様ではないが、通常、染料1g当たり0.1~2000mgでよく、好ましくは0.5~1000mgでよく、さらに好ましくは1から500mgでよい。染料の分散液での濃度としては、0.01~10重量%となるように使用され、好ましくは0.1~5重量%である。

【0057】本発明の染料分散物は、分散開始前または分散終了後に、写真構成層のバインダーとして用いられる親水性コロイドを添加することができる。親水性コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、その他にも例えばフェニルカルバミル化ゼラチン、アシル化ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、ゼラチンと重合可能なエチレン基を持つモノマーとのグラフトポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステルなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、部分酸化されたポリビニルアセテート、ポリアクリルアミド、ポリ-N,N-ジメチルアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリメタクリル酸などの合成親水性ポリマー、寒天、アラビアゴム、アルギン酸、アルブミン、カゼインなどを用いることができる。これらは、2種以上組合わせて使用してもよい。

【0058】本発明の染料の分散物は、写真感光材料を構成する層例えば乳剤層上層、乳剤層下層、保護層、支持体下塗層、バック層などの非感光性親水性コロイド層に用いることができる。染料の好ましい使用量は、染料の種類、写真感光材料の特性などにより様ではないが、写真感光材料中に目的に応じて光学濃度が0.05~3.0になるように使用され、写真感光材料1m²当たり1mg~1000mgであり、更に好ましくは3mg~500mgであり、特に好ましくは5mg~250mgである。

【0059】本発明の写真感光材料において、染料の固体微粒子分散物は少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層に含有していればよい。親水性コロイドとしてはゼラチンが好ましく、その塗布量としては、好ましくは0.01g/m²~2.0g/m²であり、更に好ましくは0.1g/m²~1.7g/m²であり、特に好ましくは0.2g/m²~1.4g/m²である。

【0060】本発明の写真感光材料は、支持体の一方の面に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有していればよく、また、支持体の両面にそれぞれ該乳剤層と該コロイド層を有する写真感光材料も好ましく用いられる。写

真感光材料としては、医療用X線用写真材料、印刷製版用写真材料、カラーネガ用写真材料、カラーリバーサル用写真材料、カラー印画紙用写真材料、直接ポジ型写真材料、熱現像カラー用写真材料、拡散転写型カラー用写真材料などが挙げられる。

【0061】本発明の写真感光材料に用いられるゼラチンは、一般に牛骨、牛皮、豚皮などを原料として製造され、コラーゲンからの製造工程において、石灰などによる処理を伴うアルカリ処理ゼラチン、および塩酸などによる処理を伴う酸処理ゼラチンがあり、本発明に用いられるゼラチンはいずれでもよい。これらのゼラチンの製法、性質等の詳細については、例えばArthur Veis著「The Macromolecular Chemistry of Gelatin」,187~217頁(1964)(Academic Press)、T.H.James著「The Theory of the photographic Process」4th.ed,55頁(1977)(Macmillan)、「にかわとゼラチン」日本にかわゼラチン工業組合発行(1987)、「写真工学の基礎-銀塩写真編」119~124頁(コロナ社)等に記載されている。ゼラチンのゼリー強度(PAGI法による)は、好ましくは250g以上である。本発明のゼラチンのカルシウム含量(PAGI法による)は、好ましくは4000ppm以下であり、特に好ましくは3000ppm以下である。

【0062】また、ゼラチンは、硬膜剤によって硬膜され、塗布膜の膨潤率、膜強度は写真感光材料中の硬膜剤量によって調整できる。硬膜剤としては例えばアルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等)、ムコハロゲノ酸(ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等)、エポキシ化合物、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン等)、活性ビニル誘導体(1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホニル)メチルエーテル、N,N'-メチレンビス(β-(ビニルスルホニル)プロピオンアミド)等)エチレンイミン類、カルボジイミド類、メタンスルホン酸エステル類、イソオキサゾール類等の有機硬膜剤、クロム明ばん等の無機硬膜剤、米国特許3,057,723号、同3,396,029号、同4,161,407号等に記載されている高分子硬膜剤等を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。本発明の写真感光材料は、現像処理中での塗布膜の膨潤率が150~250%が好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを言い、膨潤率が250%を越えると乾燥不良を生じ、膨潤率が150%未満では現像した際に現像ムラ、残色が劣化する傾向にある。

【0063】本発明の写真感光材料に用いられるハロゲン化乳剤は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀及び塩化銀等の任意のものをを用いることができるが、特に臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀であることが好ましい。

【0064】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、8面体、14面体のような全て等方的に成長した結晶型のもの、あるいは球形のような多面的な結晶型のもの、面欠陥を有した双晶から成るものあるいはそれらの混合型または複合型であってもよい。これらハロゲン化銀粒子の粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子から $15\mu\text{m}$ に至る大粒子であってもよい。

【0065】本発明の写真感光材料に用いられる乳剤は、公知の方法で製造できる。例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643 (1978年12月), 22~23頁の1; 乳剤製造法 (Emulsion Preparation and Types) および同No. 18716 (1979年11月), 648頁に記載の方法で調製することができる。また、T.H. James 著 "The theory of the photographic process" 第4版, Macmillan 社刊 (1977年) 38~104頁に記載の方法、G.F. Dauffin 著 "写真乳剤化学" "Photographic Emulsion Chemistry", Focal Press 社刊 (1966年)、P. Glafkides 著 "写真の物理と化学" "Chimie et Physique Photographique", Paul Montel 社刊 (1967年)、V.L. Zelikman 他著 "写真乳剤の製造と塗布" "Making and Coating Photographic Emulsion", Focal Press 社刊 (1964年) などに記載の方法により調製される。すなわち、中性法、酸性法、アンモニア法などの溶液条件にて順混合法、逆混合法、ダブルジェット法、コントロールダブルジェット法などの混合条件、コンバージョン法、コア/シェル法などの粒子調製条件およびこれらの組み合わせ法を用いて製造することができる。

【0066】本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤としては、例えば特開昭59-177535号、同61-802238号、同61-132943号、同63-49751号などに開示されている内部高沃度型単分散粒子が挙げられる。結晶の晶癖は立方体、8面体、14面体およびその中間の (111) 面と (100) 面が任意に混在していてもよい。ここでいう単分散乳剤とは、常法により例えば平均粒子直径を測定したとき、粒子数または重量で少なくとも95%の粒子が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内、好ましくは $\pm 30\%$ 以内にあるハロゲン化銀粒子である。ハロゲン化銀粒子の粒径分布は、狭い分布を有した単分散乳剤あるいは広い分布の多分散乳剤のいずれであってもよい。ここで述べた単分散性についての定義は、特開昭60-162244号に記載されており、粒径に関する変動係数が0.2以下のものである。ハロゲン化銀の結晶構造は、内部と外部が異なったハロゲン化銀組成からなっているてもよい。例えば高沃度のコア部分に低沃度のシェル層からなる二層構造を有したコア/シェル型単分散乳剤が挙げられる。単分散乳剤の製法は公知であり、例えば特開昭48-36890号、同52-16364号、同55-142329号、同58-49938号、同60-14331号、英国特許1,027,146号、同1,413,748号、米国特許3,505,068号、同3,574,628号、同3,655,394号、同4,444,877号などの公報に記載されている。

【0067】また、本発明に好ましく用いられるハロゲ

ン化銀乳剤としては、アスペクト比が3以上の平板状粒子が挙げられる。かかる平板状粒子の利点として、分光増感効率の向上、画像の粒状性や鮮鋭性の改良が挙げられ、例えば英国特許2,112,157号、米国特許4,439,520号、同4,433,048号、同4,414,310号、同4,434,226号、特開昭58-113927号、同58-127921号、同63-138342号、同63-284272号、同63-305343号などに開示されており、該乳剤は、これらの公報に記載の方法により製造することができる。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく用いられ、変動係数が25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。平板状ハロゲン化銀粒子としては、乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも80%以上が、(粒径)/(厚さ)比で示されるアスペクト比3.0~12.0であることが好ましく、さらに好ましくはアスペクト比3.0~8.0である。平板状ハロゲン化銀粒子の厚さは、 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ である。平板状ハロゲン化銀粒子が有する平行な二つ以上の双晶面間距離最も長い距離(1)と該平板状粒子の厚さ(t)との比(t/1)の平均が5以上であることが好ましく、さらに好ましくは7以上である。好ましく用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、コア/シェル型粒子であり、例えば粒子内部と表面が異なるハロゲン化銀組成を有する二重構造型粒子、特開昭61-245151号等々に示される多重構造型粒子などが挙げられる。

【0068】ハロゲン化銀粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル化合物、チオン化合物などを使用することができる。また、物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム等の金属塩を共存させることができる。上記ハロゲン化銀はイオウ化合物や金塩のごとき貴金属塩で増感することができる。また還元増感することもできるし、またこれらの方法を組み合わせることもできる。さらに、分光増感色素を用いて所望の波長域に分光増感されたハロゲン化銀を用いることができる。用いられる色素には、シアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロポーラーシアニン、ヘミシアニン、スチリル色素、及びヘミオキソノール色素等が挙げられ、特に有用な色素はシアニン、メロシアニン、及び複合メロシアニン色素に属する色素である。

【0069】することができる。上記ハロゲン化銀を親水性コロイド媒体中に、例えばゼラチン中に分散した乳剤をポリエチレンテレフタレートあるいはトリアセートセルロース支持体に塗布して本発明の写真感光材料を得ることができる。ゼラチンの架橋は、グリオキザルやムコクロル酸などのアルデヒドやシアヌル酸、アジリジンあるいはビニルスルホン類などを用いることができる。

【0070】本発明の写真感光材料を印刷製版用に適用

するときには、階調調節のため感光性ハロゲン化銀乳剤層またはそれに隣接する親水性コロイド層、さらに他の親水性コロイド層中に、硬調化剤としてヒドラジン化合物またはテトラゾリウム化合物、硬調化助剤としてアミン化合物、あるいは現像時に酸化還元反応により現像抑制剤を放出するレドックス化合物を含有させることができる。

【0071】ヒドラジン化合物としては、分子中に—NH—NH—基を有する化合物であり、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

【0072】

【化20】

一般式(4)



【0073】式中、Aは脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Bは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、Gは—CO—基、—COCO—基、—SO₂—基、—SO—基、チオカルボニル基またはイミノメチレン基を表す。

【0074】一般式(4)についてさらに詳しく説明する。Aで表される脂肪族基としては、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、分岐または環状であってもよい。Aで表される芳香族基としては、単環または縮合環のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。Aで表される複素環基としては、単環または縮合環の少なくとも窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれる1つのヘテロ原子を含む複素環基が好ましく、例えばピリジル基、キノリル基、イミダゾリル基、フリル基、チエニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピロリジル基、モルホリル基等が挙げられる。これら脂肪族基、芳香族基または複素環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基、炭素数1~30の基をもつスルホンアミド基、炭素数1~30の基をもつアシルアミノ基である。Aとして好ましくは、アリール基または芳香族複素環基である。特に好ましくは、Aが耐拡散基またはハロゲン化銀吸着促進基を有するアリール基または芳香族複素環基である。耐拡散基としては、写真用カプラーなどの不動性化基として使用されているバラスト基(例えば炭素数の合計が10以上となるアルキル基及びその誘導体、アリール基及びその誘導体)が好ましく、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオウレア

基、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、メルカプト複素環基、チオアミド複素環基、含硫黄複素環基あるいは特開昭64-90439号に記載の吸着基が挙げられる。

【0075】一般式(4)のGとしては、特に—CO—基、—COCO—基が好ましい。

【0076】一般式(4)のBで表されるアルキル基としては炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、オクチル基、メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基等)が好ましく、アリール基としては単環または2環のアリール基(例えばフェニル基、3-メタンスルホンアミドフェニル基、4-シアノフェニル基、4-アセチルフェニル基、ナフチル基等)が好ましく、アルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基(例えばエトキシ基、ブトキシ基、2-メトキシエトキシ基等)が好ましく、アリールオキシ基としては単環または2環のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基、4-メタンスルホンフェニル基、4-シアノフェニル基、ナフチルオキシ基等)が好ましく、アミノ基としては、モノ置換またはジ置換のアミノ基(例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、プロピルアミノ基、アニリノ基、ジメトキシエチルアミノ基、N-エチル-N-メタンスルホンエチルアミノ基、2,2,6,6-テトラメチルピペリジルアミノ基、モルホリノ基、ピロリジル基等)が好ましい。

【0077】好ましいヒドラジンの化合物としては、特開平3-36540号、特開平6-194774号、米国特許第4,269,929号に記載されている化合物が挙げられ、例えば1-ホルミル-2-[(4-(n-ブチルウレイド)フェニル)]ヒドラジン、1-ホルミル-2-[(4-(2-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル)]ヒドラジン、1-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノオキザリル)-2-[(4-(2-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル)]ヒドラジン、1-(4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)アミノオキザリル)-2-[(4-(2-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル)スルホンアミドフェニル]ヒドラジン、1-(4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)アミノオキザリル)-2-[(1-フェニル-1'-αクロロフェニルメチルチオアセトアミドフェニル)スルホンアミドフェニル]ヒドラジン、1-ホルミル-2-[(4-(2-(2-(2-エトキシ)エトキシ)エチルチオアセトアミドフェニル)スルホンアミドフェニル)]ヒドラジン、1-(N-ピリジニウムメチルカルボニル)-2-[(4-(2-(2-(2-エトキシ)エトキシ)エチルチオアセトアミドフェニル)スルホンアミドフェニル)]ヒドラジン等が挙げられる。

【0078】ヒドラジン化合物の添加は、メタノールやエタノール等のアルコール類、エチレングリコール類、エーテル類、ケトン類等に溶解してから添加することができ、その添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり10⁻⁶か

ら 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-4} から 10^{-2} モルである。ヒドラジン化合物を含む写真感光材料は、pHが10.8以下の現像液で現像時間30秒以下で現像処理され、コントラストが10以上となることができる。

【0079】テトラゾリウム化合物としては、例えば特開平3-15039号に記載されている化合物が挙げられ、例えば2,3-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド；2,3-ジ(p-メチルフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド、2,3,5-トリ(p-メチルフェニル)テトラゾリウムクロリド等が挙げられる。

【0080】テトラゾリウム化合物としては、例えば特開平3-15039号に記載されている化合物が挙げられ、例えば2,3-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド；2,3-ジ(p-メチルフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド、2,3,5-トリ(p-メチルフェニル)テトラゾリウムクロリド等が挙げられる。

【0081】硬調化助剤としてのアミン化合物は少なくとも一つの窒素原子を含み、例えば特開昭57-120434号、同57-129435号、同57-129436号、同60-129746号、同56-94347号、同60-140340号、同60-218642号、同60-66248号、米国特許第417,498号、同第3,021,215号、同第3,046,134号、第3,523,787号、同第3,746,545号、同第4,013,471号、同第4,038,075号、同4,072,523号、第4,072,526号等に記載されている化合物を適宜選択して使用することができる。

【0082】レドックス化合物は、レドックス基としてヒドロキノン類、カテコール類、ナフトヒドロキノン類、アミノフェノール類、ヒラゾリドン類、ヒドラジン類、レダクトン類などを有し、現像抑制剤として5-ニトロインダゾール、4-ニトロインダゾール、1-フェニルテトラゾール、1-(3-スルホフェニル)テトラゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-ニトロベンズトリアゾール、5-ニトロイミダゾール、4-ニトロイミダゾール等を有する化合物であり、例えば特開平3-249643号、米国特許第4,269,929号等に記載されている化合物が挙げられる。レドックス化合物の添加は、メタノール、エタノール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシサイド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解して添加することができる。また水や有機溶媒に溶けにくいものは、高速インペラー分散、サンドミル分散、超音波分散、ボールミル分散などにより固体微粒子状に分散して添加することができる。その添加量は、ハロゲン化*

*銀1モルあたり 10^{-6} から 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-4} から 10^{-2} モルである。好ましいレドックス化合物としては、例えば2-(ステアリルアミド)-5-(1-フェニルテトラゾール-5-チオ)ヒドロキノン、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノプロピオン酸アミド)-5-(5-ニトロトリアゾール-2-イル)ヒドロキノン、2-ドデシルチオ-5-(2-メルカプトチオチアジアゾール-5-チオ)ヒドロキノン、1-(4-ニトロインダゾール-2-イル-カルボニル)-2-{[4-(n-ブチルウレイド)フェニル]}ヒドラジン、1-(5-ニトロインダゾール-2-イル-カルボニル)-2-{[4-(2-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル]}ヒドラジン、1-(4-ニトロトリアゾール-2-イル-カルボニル)-2-{[4-(2-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル]}ヒドラジン、1-(4-ニトロイミダゾール-2-イル-カルボニル)-2-{[4-(2-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル]}ヒドラジン等を挙げることができる。

【0083】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には必要に応じて当業界公知の各種技術、添加剤を用いることができる。例えば、感光性ハロゲン化銀乳剤層に加えて保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバー光カット層、バック層等の写真構成層を設けることができ、これらの層中には、強色増感剤、カプラー、高沸点溶剤、カブリ防止剤、安定剤、現像抑制剤、漂白促進剤、定着促進剤、混色防止剤、ホルマリンスカベンジャー、色調剤、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、可塑剤、スベリ剤、紫外線吸収剤、ポリマーラテックス、帯電防止剤、マット剤等を各種の方法で含有させることができる。本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、三酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリスチレン、バライタ紙、ポリエチレン等をラミネートした紙、ガラス、金属等も用いることができる。これらの支持体の表面は塗布層の接着をよくするために下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射など必要に応じて下地加工が施される。

【0084】上述したこれらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロージャーNo.17643(1978年12月)、同No.18716(1979年11月)、同No.308119(1989年12月)に記載されている。これらのリサーチディスクロージャーに示されている化合物の種類と記載箇所を下記に示す。

【0085】

添加剤	RD-17643	RD-18716	RD-308119
	頁 分類	頁	頁 分類
化学増感剤	23	648 右上	996
増感色素	23	648~649	996~8
減感色素	23		998 B
染料	25~26	649~650	1003

37				38
現像促進剤	29	XXI	648 右上	
カブリ抑制剤/安定剤	24		649 右上	1006~7
増白剤	24			998
硬膜剤	26		651 左	1004~5
界面活性剤	26~27	XI	650 右	1005~6 XI
帯電防止剤	27	XII	650 右	1006~7 XII
可塑剤	27	XII	650 右	1006 XII
スベリ剤	27	XII		
マット剤	28	XVI	650 右	1008~9 XVI
バインダー	26	XXII		1009 XXII
支持体	28	XVII		1009 XVII

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理するには、例えば、T.H. ジェームス著のザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス第4版 (The Theory of the Photographic Process, fourth Edition) 291~334頁およびジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (Journal of the American Chemical Society) 第73巻、3,100頁(1951)に記載されているような現像剤が有効に使用される。現像主薬としては、具体的にはジヒドロキシベンゼン類 (例えばヒドロキノ 20
ン)、3-ピラゾリドン類 (例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、5,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類 (例えばp-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール)、1-フェニル-3-ピラゾリン類、アスコルビン酸等を単独であるいは組み合*

* わせて用いることができる。本発明に係わる写真感光材料は、現像から乾燥までの現像処理時間を90秒以下とした迅速処理で現像処理することができ、また現像処理時間を45秒以下とした迅速処理でも現像処理することができる。さらに現像処理時間を30秒以下とした迅速処理でも現像処理することができる。処理温度としては、好ましくは25~50℃であり、より好ましくは30~40℃である。

【0086】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれに限定されるものではない。

【0087】実施例1

(種乳剤-1の調製) 下記のようにして種乳剤-1を調製した。

【0088】

A 1

オセインゼラチン	24.2 g
水	9657ml
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネート	
Na塩 (10%エタノール水溶液)	6.78ml
臭化カリウム	10.8 g
10%硝酸	114ml

B 1

2.5N 硝酸銀水溶液	2825ml
-------------	--------

C 1

臭化カリウム	824 g
沃化カリウム	23.5 g
水で	2825mlに仕上げる

D 1

1.75N 臭化カリウム水溶液

35℃で特公昭58-58288号、同58-58289号記載の混合攪拌機を用いて溶液A 1に溶液B 1および溶液C 1の各々46.4.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0089】溶液B 1および溶液C 1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A 1の温度を60℃に上昇させ、3%水酸化カリウムでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B 1と溶液C 1を同時混合法により、各々55.4ml/minの流速で42分間添加した。この35℃から60℃への昇

下記銀電位制御量
※温および溶液B 1、C 1による再同時混合の間の銀電位 (飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定) を溶液D 1を用いてそれぞれ+8mvおよび+16mvになるように制御した。添加終了後、3%水酸化カリウムによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行った。

【0090】この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.06μm、平均粒

※50

径(円直径換算)は $0.59\mu\text{m}$ であることを電子顕微鏡で確認した。また厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0091】(乳剤Em-1の調製)種乳剤-1と以下に*

オセインゼラチン	11.7g
ポリアロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネート	
Na塩(10%エタノール水溶液)	1.4ml
種乳剤-1	0.10モル相当
水で	550mlに仕上げる

B2

オセインゼラチン	5.9g
臭化カリウム	6.2g
沃化カリウム	0.8g
水で	145mlに仕上げる
C2 硝酸銀	10.1g
水で	145mlに仕上げる
D2 オセインゼラチン	6.1g
臭化カリウム	94g
水で	304mlに仕上げる
E2 硝酸銀	137g
水で	304mlに仕上げる

67℃で激しく攪拌したA2液に、ダブルジェット法にてB2液とC2液を58分で添加した。次に同じ液中にD2液とE2液をダブルジェット法にて48分で添加した。この間、pHは5.8に、pAgは8.7に終始保った。

【0093】添加終了後、種乳剤-1と同様に脱塩、沈澱を行い40℃にてpAg8.5、pH5.85の平均沃化銀含有率0.5モル%の乳剤を得た。

【0094】得られた乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、投影面積の81%が平均粒径 $0.96\mu\text{m}$ 、粒径分布の広さが19%で、平均アスペクト比4.5の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また双晶面間距離の平均は $0.019\mu\text{m}$ であり、変動係数は28%であった。

【0095】次に、乳剤(Em-1)を60℃にした後に、※

分光増感色素(SD-1)	2.0mg
分光増感色素(SD-2)	120mg
アデニン	15mg
チオシアン酸アンモニウム	95mg
塩化金酸	2.5mg
チオ硫酸ナトリウム	2.0mg
トリフェニルホスフィンセレンナイド	0.4mg
沃化銀微粒子乳剤	280mg
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)	50mg

分光増感色素の固体微粒子状分散物は、特願平4-99437号に記載の方法に準じて調製した。即ち分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え、高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。

【0098】なお、上記の沃化銀微粒子乳剤の添加によりハロゲン化銀乳剤(Em-1)中に含有されるハロゲン★50

*示す溶液を用い、コア/シェル型構造を有する平板状乳剤Em-1を調製した。

【0092】A2

※分光増感色素の所定量を固体微粒子状の分散物として添加後に、アデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液およびトリフェニルホスフィンセレンナイドを酢酸エチルとメタノールの混合溶媒に溶かして得た溶液を加え、さらに60分後に沃化銀微粒子乳剤を加え、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の所定量を添加した。

【0096】上記の添加剤とその添加量(AgX1モル当たり)を下記に示す。

【0097】

★化銀粒子の最表面の平均ヨード含有率は約4モル%であった。このようにして増感を施した乳剤に後記する添加剤を加え乳剤層塗布液とし、また同時に保護層塗布液も調製した。

【0099】次に濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース(厚みが $175\mu\text{m}$)の両面に、グリシジルメタクリレート50wt%、メチ

41

ルアクリレート10wt%、ブチルメタクリレート40wt%の3種モノマーからなる共重合体の濃度が10wt%になるように希釈して得た共重合体水性分散液を塗布して下引き加工を施し、下記の染料層を支持体両面に塗設した。さ*

第1層(染料層)

固体微粒子分散体染料

ゼラチン

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

化合物(I)

42

*らに上記の乳剤層塗布液と保護層塗布液を下記の所定の塗布量になるように同時重層塗布し、乾燥した。

【0100】

表1記載の量

0.2g/m²5mg/m²5mg/m²

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩

5mg/m²

コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)

10mg/m²

染料の固体微粒子分散物は、世界特許88/04794号に記載された方法に準じて作製した。即ち、60mlのスクリュウキャップ容器に、水21.7mlおよび界面活性剤Triton X-200(Rohm & Haas社製)の6.7%溶液2.65gとを入れ、この溶液に乳鉢にて粉末化した染料1.0gを入れ、酸化ジルコニウムビーズ(2mm径)40mlを添加した。キャップを閉めてボールミルに置き、室温で4日間分散し ※20

※たのち、12.5%ゼラチン水溶液8.0gを加えてよく混合し、酸化ジルコニウムビーズを濾過してのぞき、染料の固体微粒子分散物を得た。

【0101】第2層(乳剤層)上記で得た乳剤に下記の各種添加剤を加えた。

【0102】

化合物(G)

0.5mg/m²

2,6-ビス(ヒドロキシアミノ)-4-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン

5mg/m²

ヒブチルカテコール

130mg/m²

ポリビニルピロリドン(分子量10,000)

35mg/m²

スチレン-無水マレイン酸共重合体

80mg/m²

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

80mg/m²

トリメチロールアロパン

350mg/m²

ジエチレングリコール

50mg/m²

ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド

20mg/m²

1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム

500mg/m²

2-メルカプトベンズイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム

5mg/m²

化合物(H)

0.5mg/m²n-C₄H₉OCH₂CH(OH)CH₂N(CH₂COOH)₂350mg/m²

化合物(M)

5mg/m²

化合物(N)

5mg/m

2

コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)

0.5g

/m²

ラテックス(L)

0.2g/m²

デキストリン(平均分子量1000)

0.2g/m²

但しゼラチンとして1.0g/m²になるように調整した。★★【0103】

第3層(保護層)

ゼラチン

0.8g/m²

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

7mg/m²

ポリメチルメタクリレートからなるマツト剤

50mg/m²

(面積平均粒径7.0μm)

ホルムアルデヒド

20mg/m²

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩

10mg/m²

ビス(ビニルスルホンメチル)エーテル

36mg/m²

43

ラテックス (L)
 ポリアクリルアミド (平均分子量10000)
 ポリアクリル酸ナトリウム
 ポリシロキサン (SI)
 化合物 (I)
 化合物 (J)
 化合物 (S-1)
 化合物 (K)
 化合物 (O)
 化合物 (S-2)
 $C_9F_{19}-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$
 $C_8F_{17}SO_2N-(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{15}-H$
 $C_8F_{17}SO_2N-(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4-(CH_2)_4SO_3Na$

44

0.2 g/m²
 0.1 g/m²
 30 mg/m²
 20 mg/m²
 12 mg/m²
 2 mg/m²
 7 mg/m²
 15 mg/m²
 50 mg/m²
 5 mg/m²
 3 mg/m²
 2 mg/m²
 1 mg/m²

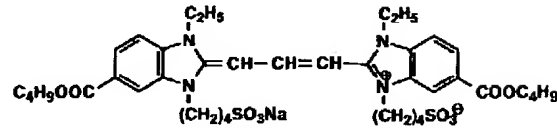
用いた化合物を以下に示す。

* 【化21】

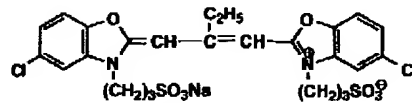
【0104】

*

分光増感色素 (SD-1)



分光増感色素 (SD-2)



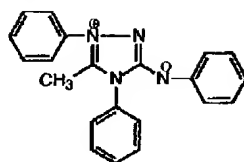
【0105】

※ ※ 【化22】

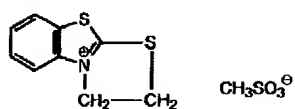
45

46

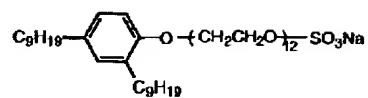
化合物 (G)



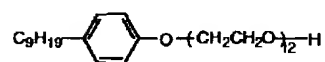
化合物 (H)



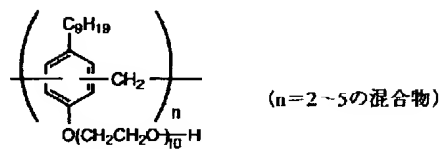
化合物 (I)



化合物 (J)



化合物 (K)



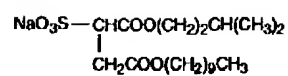
【0106】

* * 【化23】

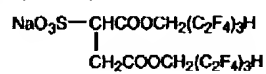
47

48

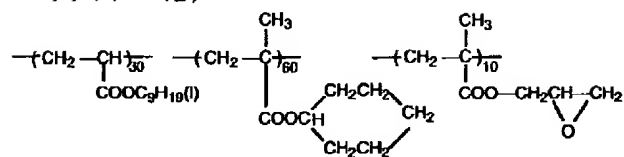
化合物 (S-1)



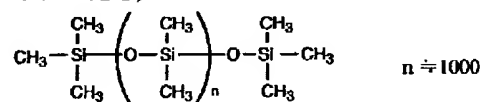
化合物 (S-2)



ラテックス (L)



ポリシロキサン (S1)



【0107】

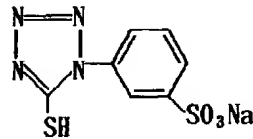
* * 【化24】

49
化合物 (O)

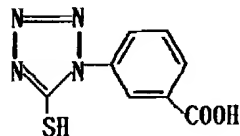
50



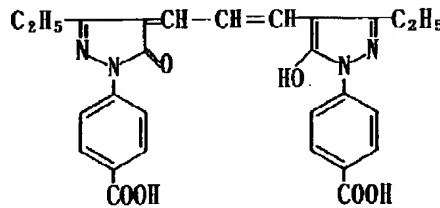
化合物 (M)



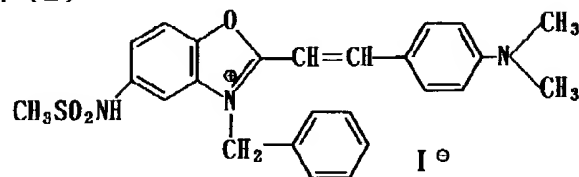
化合物 (N)



比較染料 (1)



比較染料 (2)



【0108】なお、添加剤の付量は片面分であり、塗布銀量は片面分として 1.6 g/m^2 になるように調整した。

【0109】このようにして得られた試料No. 1~10のそれぞれを2種類の保存条件下(条件A: $23^\circ\text{C}/55\%\text{RH}$ 、条件B: $40^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$)で4日間保存した後、写真性能評価を行った。

【0110】〔写真性能の評価〕試料得られた試料を2枚の増感紙K0-250(コニカ(株)製)で挟み、アルミウェッジを介して管電圧80kvp、管電流100mA、0.05秒間のX線を照射して露光した。次いで迅速処理用自動現像機SRX-502(コニカ(株)製)を用い下記処方の現像液および定着液で処理した。

【0111】処理済みの試料を光学濃度計PDA-65(コニカ(株)製)で濃度測定し、感度、カブリおよび残色性を評価した。感度はカブリ濃度+0.5における露光量の逆数を取り、表1の試料No. 1の塗布乾燥直後の感度を 100×50

*とした相対値で示した。残色性は、得られた試料を未露光のまま処理し、目視評価した。残色のない最良の試料を5とし、1を残色が極めて悪いレベルとし、4以上を実用可能なレベルとした。MTFの評価は、以下のように行った。即ち、0.5~10ライン/mmの鉛製の矩形波の入ったMTFチャートを蛍光スクリーンK0-250(コニカ(株)製)のフロント側の裏面に密着させ、フィルム面の鉛のチャートで遮蔽されていない部分の濃度が、両面で約1.0になるようにX線を照射し、現像処理した後、記録された矩形波のパターンをサクラマイクロデンシトメーターM-5型(コニカ(株)製)で測定した。この時のアパーチャーサイズは矩形波の方向に $300\mu\text{m}$ であり、直角方向に $25\mu\text{m}$ であり、拡大倍率は20倍であった。MTFを空間周波数2.0ライン/mmの値で示した。得られた結果を表1に示す。

【0112】〈処理剤の調製〉

51

52

(現像液処方)

Part-A (12リットル仕上用)

水酸化カリウム	450 g
亜硫酸カリウム (50%水溶液)	2280 g
重炭酸水素ナトリウム	132 g
ジエチレンテトラアミン5酢酸	120 g
5-メチルベンゾトリアゾール	1.2 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.2 g
ハイドロキノン	340 g
水を加えて	5000mlに仕上げる

Part-B (12リットル仕上用)

氷酢酸	170 g
トリエチレングリコール	185 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	22 g
5-ニトロインダゾール	0.4 g

スターター

氷酢酸	120 g
臭化カリウム	225 g
水を加えて	1000mlに仕上げる

水約5 lに上記のPart-AとPart-Bを同時に添加し、攪拌しながら水で12 lに仕上げ、氷酢酸でpHを10.4に調整して現像液とした。

整した。これを現像補充液とする。この現像補充液1 l * 【0113】(定着液処方)

Prat-A (18 l仕上用)

チオ硫酸アンモニウム (70wt./vol%)	6000 g
亜硫酸ナトリウム	110 g
酢酸ナトリウム3水塩	450 g
クエン酸ナトリウム	50 g
グルコン酸	70 g
1-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-5-メルカプトテトラゾール	18 g

Prat-B (18 l仕上用)

硫酸アルミニウム (無水塩換算)	800 g
------------------	-------

水約5 lにPart-A、Part-Bを同時に添加し、攪拌しながら水を加えて18 lに仕上げ、硫酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを4.40に調整した。

※洗20℃、乾燥50℃で行い処理時間は、dry to dryで45秒でおこなった。

【0115】

【0114】処理はそれぞれ、現像35℃、定着33℃、水※

【表1】

53

54

試料 No.	染料		保存条件A				保存条件B			備考
	染料No.	塗布量(mg/m ²)	感度	カブリ	残色	MTF	感度	カブリ	残色	
1	なし		100	0.010	5	0.561	99	0.010	5	比較
2	比較染料(1)	35	68	0.016	3	0.55	64	0.020	2	比較
3	比較染料(2)	35	70	0.017	2	0.54	66	0.020	2	比較
4	1	35	95	0.010	5	0.63	95	0.010	5	本発明
5	3	35	94	0.011	5	0.63	94	0.011	5	本発明
6	8	35	95	0.011	5	0.63	94	0.011	5	本発明
7	10	35	93	0.011	5	0.63	93	0.011	5	本発明
8	14	35	95	0.011	5	0.63	94	0.011	5	本発明
9	15	35	94	0.010	4	0.62	94	0.011	4	本発明
10	16	35	95	0.011	5	0.63	95	0.011	5	本発明
11	22	35	94	0.012	5	0.62	94	0.012	5	本発明
12	27	35	93	0.012	4	0.63	93	0.012	4	本発明
13	29	35	93	0.012	4	0.62	93	0.012	4	本発明
14	33	35	95	0.011	5	0.62	94	0.012	5	本発明
15	35	35	92	0.012	5	0.62	92	0.012	5	本発明
16	44	35	95	0.012	4	0.63	94	0.012	4	本発明
17	45	35	94	0.011	5	0.61	94	0.012	4	本発明

【0116】表1の結果から明かなように、本発明の染料の固体微粒子分散物を含有する写真感光材料は、感度、カブリなどの写真特性に悪影響を及ぼすことが少なく、鮮鋭性に優れ、処理後の残色汚染が極めて少なく、経時保存性にも優れていることがわかる。

【0117】実施例2

実施例1と同様にして、本発明による染料の固体微粒子分散物の塗布量を変えて試料18~31を作製した。染料の塗布量は、表2に示した。これらの試料を23℃/55%RH*

*の条件で4日間保存した後、実施例1記載の方法と同様にして感度、カブリ、残色性の評価を行った。但し、処理は、実施例1記載の現像液および定着液を使用し、それぞれ現像35℃、定着33℃、水洗20℃、乾燥50℃で行い、処理時間はdry to dryで25秒で行った。得られた結果を表2に示す。

【0118】

【表2】

試料 No.	染料		感度	カブリ	残色	備考
	染料No.	塗布量(mg/m ²)				
18	なし		100	0.011	5	比較
19	比較染料(1)	15	70	0.017	1	比較
20	比較染料(2)	15	71	0.017	1	比較
21	2	15	94	0.011	5	本発明
22	4	15	94	0.012	4	本発明
23	5	15	94	0.011	5	本発明
24	9	15	94	0.012	5	本発明
25	13	15	93	0.012	4	本発明
26	16	15	93	0.011	5	本発明
27	18	15	94	0.012	5	本発明
28	21	15	93	0.011	5	本発明
29	39	15	94	0.012	4	本発明
30	42	15	92	0.013	4	本発明
31	49	15	92	0.013	4	本発明

【0119】表2の結果から明かなように、本発明の染料の固体微粒子分散物を含有する写真感光材料は、超迅速処理においても感度、カブリなどの写真特性に悪影響を及ぼすことが少なく、処理後の残色汚染が極めて少ないことがわかる。

【0120】実施例3

※(ハロゲン化銀乳剤の調製)塩化銀70モル%、臭化銀30モル%のハロゲン化銀組成になるように硝酸銀水溶液およびNaCl、KBrの混合水溶液をコントロールドダブルジェット法で混合してハロゲン化銀粒子を成長させた。この際混合は36℃、pAg7.8、pH3.0の条件下で行い、粒子

※50 形成中にNaRhCl₆を銀1モル当たり2×10⁻⁷モル添加し

55

た。混合終了後、下記のSD-3を銀1モル当たり80mg加えた。その後フェニルイソシアネートで処理した変成ゼラチンにより脱塩を行い、下記化合物(A)(B)(C)の混合物からなる殺菌剤とオセインゼラチンを添加し、再分散した。得られた乳剤は平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体粒子からなる乳剤であった。このようにして得られた乳剤に銀1モル当たり4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを60mg加え、さらに銀1モル当たり5mgの塩化金酸と0.5mgの硫黄華を加えpH 5.8、pAg7.5の条件で 60°C 、80分間化学熟成を行った。熟成終了後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり900mg加え、さらにKI300mg、SD-4 350mgを加えた。

【0121】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製)両面*

処方(1)〔アンチハレーション層組成〕

ゼラチン	0.5g/m ²
固体微粒子分散体染料	表3記載の量
界面活性剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5mg/m ²
コロイダルシリカ(平均粒径 $0.014\mu\text{m}$)	18mg/m ²
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	35mg/m ²
硬膜剤：HD	25mg/m ²

染料の固体微粒子分散体は、実施例1記載の方法と同様にして調製した。 ※【0123】

※

処方(2)〔ハロゲン化銀乳剤層組成〕

ゼラチン	2.6g/m ²
ハロゲン化銀乳剤 銀量	3.2g/m ²
カブリ防止剤：4-メルカプト安息香酸	2mg/m ²
5-ニトロインダゾール	10mg/m ²
造核剤：Z-1	3×10^{-5} モル/m ²
造核促進剤：Z-2	1×10^{-4} モル/m ²
ポリマーラテックス-1	1.0g/m ²
コロイダルシリカ(平均粒径 $0.014\mu\text{m}$)	0.5g/m ²
化合物P	45mg/m ²
水溶性ポリマー：V-1	20mg/m ²
界面活性剤：サポニン	0.1g/m ²
スルホコハク酸ナトリウム	
イソペンチルノルマルデシルエステル	8mg/m ²
硬膜剤：2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン	60mg/m ²

処方(3)〔乳剤保護層組成〕

ゼラチン	1.0g/m ²
マツト剤：平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ のシリカ	20mg/m ²
ポリマーラテックス2	0.5g/m

2

界面活性剤：スルホコハク酸ナトリウム	
ジ(2-エチルヘキシル)エステル	10mg/m ²
界面活性剤F-1	2mg/m ²
促進剤：ハイドロキノン	50mg/m ²
1-フェニル-4-ヒドロキシメチル	
-4'-メチル-3-ピラゾリドン	5mg/m ²

56

*に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の下塗層(特開昭59-19941号の実施例1参照)を施した厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の下塗層上に、下記処方(1)のアンチハレーション層をゼラチン量が $0.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗設し、(2)のハロゲン化銀乳剤層をゼラチン量が $2.6\text{g}/\text{m}^2$ 、銀量が $3.2\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗設し、さらにその上に下記処方(3)の保護層をゼラチン量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗設した。また反対側のもう一方の下塗層上には下記処方(4)に従ってバックグ層をゼラチン量が $3.1\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗設し、さらにその上に下記処方(5)の保護層をゼラチン量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗設して試料を作成した。

【0122】

57

硬膜剤: HD

処方(4)〔バックング層組成〕

染料(D-1)

染料(D-2)

染料(D-3)

ゼラチン

界面活性剤: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

コロイダルシリカ

硬膜剤: HD

処方(5)〔バックング保護層組成〕

ゼラチン

マット剤: 平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート

界面活性剤: スルホコハク酸ナトリウム

ジ(2-エチルヘキシル)エステル

硬膜剤: HD

2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン

用いた各化合物を下記に示す。

【0124】

*

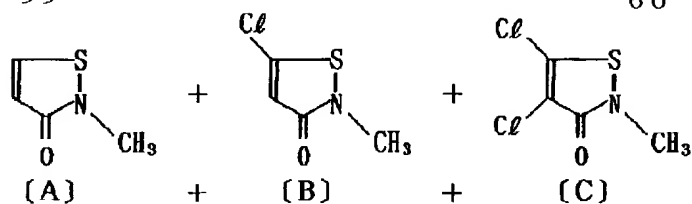
58

30mg/m²50mg/m²40mg/m²30mg/m²3.1g/m²50mg/m²5mg/m²0.4g/m²60mg/m²1g/m²50mg/m²10mg/m²25mg/m²25mg/m²

*【化25】

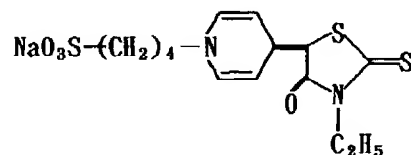
59

60

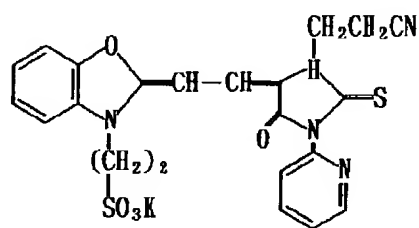


[A] : [B] : [C] = 46 : 50 : 4 (モル比)

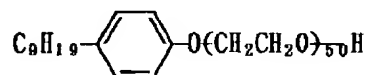
SD-3



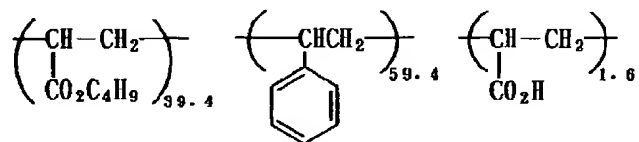
SD-4



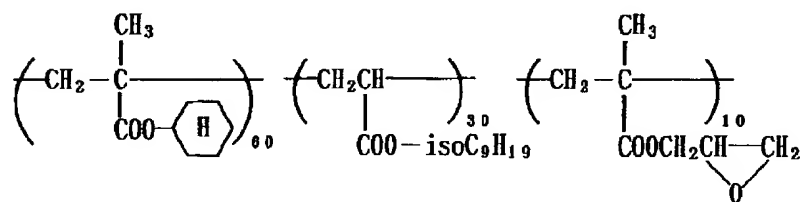
化合物P

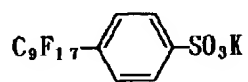


ポリマーラテックス1



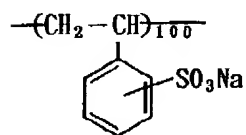
ポリマーラテックス2



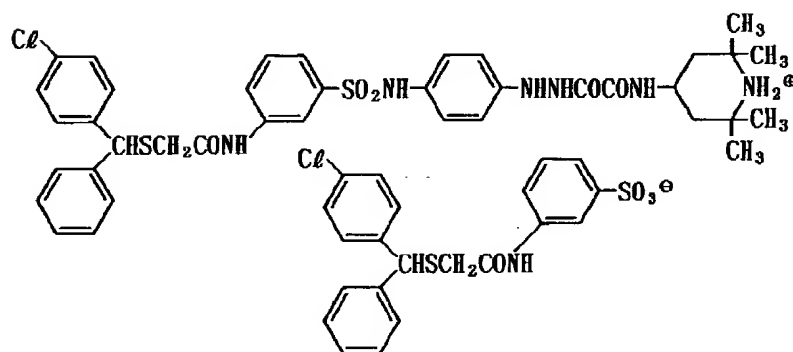
61
F-1

62

V-1



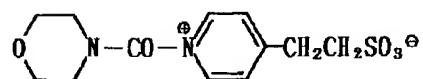
Z-1

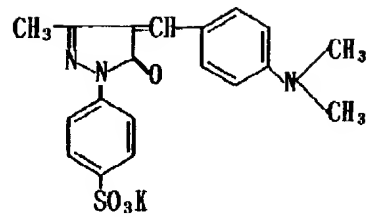


Z-2



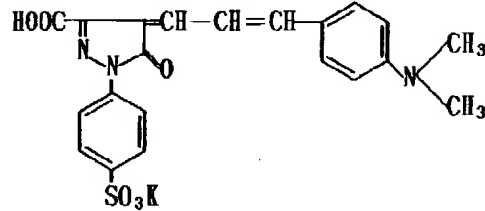
H D



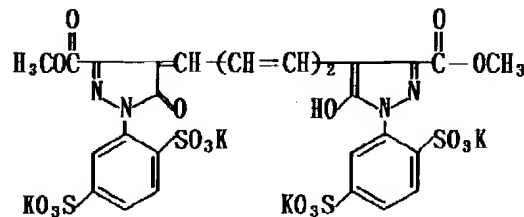
D-1 ⁶³

64

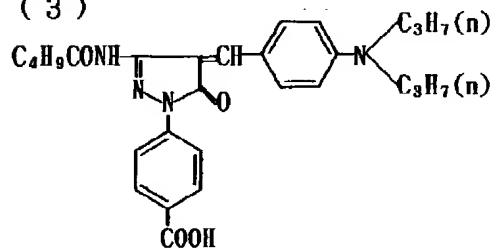
D-2



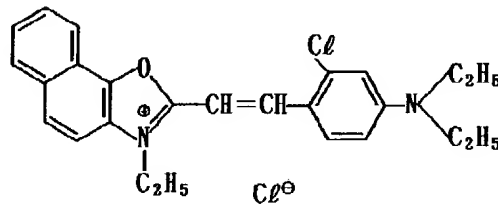
D-3



比較染料 (3)



比較染料 (4)



【0127】得られた試料について下記の方法により評価した。

【0128】〔感度およびガンマ〕得られた試料をステップウェッジに密着し、3200° Kのタングステン光で3秒間露光し現像定着処理を行い感度を求めた。なお感度は、カブリ濃度+3.0透過濃度を与える露光量の逆数で、試料No.1の感度を100としてそれぞれの条件における相対値で求めた。また、ガンマは透過濃度1.0~3.0における特性曲線の傾きから求めた。ガンマは、実用上は10以上が必要である。

【0129】〔網点品質〕ステップウェッジに網点面積*50

40*50%の返し網スクリーン(150線/インチ)を一部付して、これに試料を密着させてキセノン光源で5秒間露光を与え、下記の現像処理を行い、試料の網点品質を100倍のルーペで目視観察し、網点品質の最良の試料を5とし、1を極めて悪いレベルとし、4以上を実用可能なレベルとした。

【0130】〔残色〕得られた試料を未露光のまま処理し、5枚重ねて目視評価した。残色の少ない最良の試料を5とし、1を残色が極めて悪いレベルとし、4以上を実用可能なレベルとした。

【0131】得られた結果を表3に示す。

65

66

【0132】下記に示す組成の現像液、定着液による迅速自動現像機にて下記条件で処理した。 * 【0133】現像液処方

(組成A)

純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55%W/V水溶液)	100ml
炭酸カリウム	50g
ハイドロキノン	15g
5-メチルベンゾトリアゾール	200mg
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	30mg
臭化カリウム	4.5g
水酸化カリウム	使用液のpHを10.4にする量

(組成B)

純水(イオン交換水)	3ml
ジエチレングリコール	50g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	25mg
酢酸(90%水溶液)	0.3ml
5-ニトロインダゾール	110mg
1-フェニル-3-ピラゾリドン	500mg

現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成B順に溶解し、11に仕上げて用いた。 ※ 【0134】定着液処方

(組成A)

チオ硫酸アンモニウム(72.5%W/V水溶液)	240ml
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2g
硼酸	6g
酢酸(90%水溶液)	13.6ml

(組成B)

純水(イオン交換水)	17ml
硫酸(50%W/V水溶液)	4.7g
硫酸アルミニウム(Al_2O_3 換算含有量が8.1%W/V水溶液)	26.5g

定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶解し、11に仕上げて用いた。この定着液のpHは約4.3であった。 ★定着 33℃ 20秒
水洗 常温 15秒
乾燥 45℃ 15秒

【0135】現像処理条件

(工程)	(温度)	(時間)
現像	35℃	30秒

★

【0136】

【表3】

67

68

試料 No.	染料		感度	カブリ	ガンマ	網点品質	残色	備考
	染料No.	塗布量(mg/m ²)						
32	なし		100	0.012	15	2	5	比較
33	比較染料(3)	90	85	0.018	16	3	1	比較
34	比較染料(4)	90	81	0.020	14	3	2	比較
35	1	90	94	0.012	17	5	5	本発明
36	2	90	93	0.012	16	5	5	本発明
37	5	90	94	0.013	16	5	5	本発明
38	8	90	94	0.012	16	5	5	本発明
39	9	90	93	0.013	16	4	5	本発明
40	13	90	93	0.014	15	5	5	本発明
41	15	90	92	0.013	16	4	5	本発明
42	16	90	94	0.012	16	5	5	本発明
43	17	90	93	0.012	17	5	4	本発明
44	20	90	93	0.014	16	4	5	本発明
45	24	90	94	0.013	16	5	4	本発明
46	30	90	94	0.012	15	5	4	本発明
47	36	90	93	0.013	16	5	5	本発明
48	41	90	93	0.014	14	4	5	本発明
49	44	90	94	0.013	16	5	5	本発明
50	46	90	93	0.014	16	4	4	本発明
51	48	90	93	0.013	17	5	4	本発明

【0137】表3の結果から明かなように、本発明の染料の固体微粒子分散体を含有する写真感光材料は、感度、カブリなどの写真特性に悪影響を及ぼすことが少なく、網点品質に優れ、現像処理後の残色汚染の極めて少ないことがわかる。

【0138】実施例4

(ハロゲン化銀乳剤Aの調整) 同時混合法を用いて塩化銀70モル%残りは臭化銀からなる塩臭化銀乳剤を調整した。同時混合時にK₃RhBr₆を銀1モル当たり 8.1×10^{-8} モル添加した。得られた乳剤は平均粒径0.20 μ mの立方体、単分散粒子(変動係数9%)の乳剤であった。ついで乳剤を特開平2-280139号に記載の変性ゼラチン(ゼラチン中のアミノ基をフェニルカルバミルで置換したもので例えば特開平2-280139号の例示G-8)で脱塩した。脱塩後のEAgは50℃で190mVであった。

【0139】得られた乳剤をpH5.58、EAg123mVに調整してから温度60℃にして塩化金酸を銀1モル与え居 2.2×10^{-5} モル添加し2分間攪拌後、S8を銀1モル当たり 2.9×10^{-6} モル添加し、更に78分間の化学熟成を行っ

*た。

【0140】4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを 7.5×10^{-3} モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを 3.5×10^{-4} モル及びゼラチンを28.4g添加して乳剤液とした。

【0141】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 実施例3に記載の帯電防止加工を行った厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の下塗り層上に下記処方1のアンチハレーション層を塗布した。この上層に下記処方2のハロゲン化銀乳剤を銀量が3.3g/m²、ゼラチン量が1.7g/m²になるように塗布した。

【0142】更に、その上層に保護層として下記処方3の塗布液をゼラチン量が0.8g/m²になるように塗布した。又、反対側の下塗り層上には下記処方4のバックイング層をゼラチン量が1.5g/m²になるように塗布し、更にその上層に下記処方5の保護層をゼラチンが1g/m²になるよう塗布し、表4に示す試料を作成した。

*40 【0143】

処方1 (アンチハレーション層組成)

ゼラチン

0.4g/m²

固体微粒子分散体染料

表4記載の量

アルカノール-XC (デュボン社製)

3.5mg/m²

コロイダルシリカ(平均粒径0.014 μ m)

10mg/m²

N,N'-メチレンビス(β -(ビニルスルホニル)

プロピオンアミド)

25mg/m²

【0144】

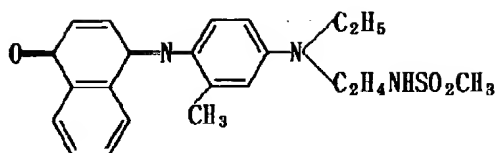
※ ※【化28】

(36)

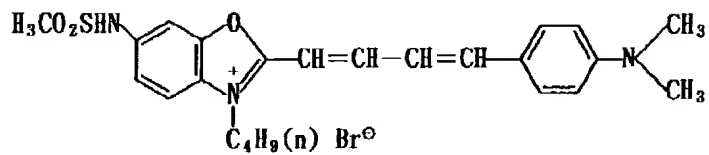
特開平8-179467

69
比較染料(5)

70



比較染料(6)



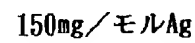
【0145】処方2(ハロゲン化銀乳剤層組成)

*【化29】

【0146】

*

72

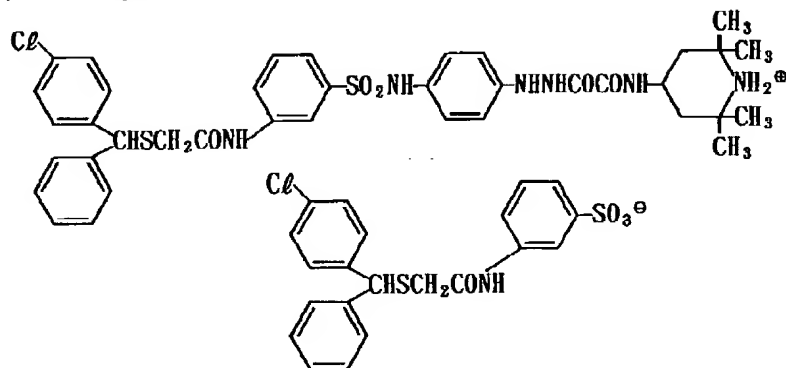

$$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_{60}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}})_{40}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COOH}}{\text{CH}})_{1.68}\text{---} \quad 0.5\text{g/m}^2$$
60mg/m²30mg/m²

(38)

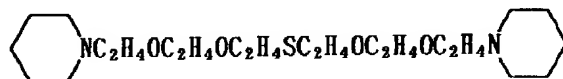
特開平8-179467

73
ヒドラジン誘導体Z-3

74

 2×10^{-4} モル/モルAg

造核促進剤Z-4

 1×10^{-3} モル/モルAg

【0148】

スルホコハク酸ナトリウム

iso-アミル-n-デシルエステル

0.64mg/m²

2-メルカプト-6-ヒドロキシアリン

1.7g/m²

EDTA

50mg/m²

ハイドロキノン

50mg/m²

処方3 (乳剤保護層組成)

スルホコハク酸ナトリウム

iso-アミル-n-デシルエステル

12mg/m²

マツト剤: 平均粒径3.5μmの単分散シリカ

22mg/m²

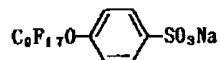
1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール

40mg/m²

【0149】

* * 【化31】

界面活性剤

0.6mg/m²

【0150】尚乳剤側の各塗布液は酢酸ナトリウムにより膜面pHを5.5に調整した。 ※【0151】
※40

処方4 (バックング層組成)

サポニン

133mg/m²

スルホコハク酸ナトリウム

iso-アミル-n-デシルエステル

6mg/m²

コロイダルシリカ (平均粒径0.014μm)

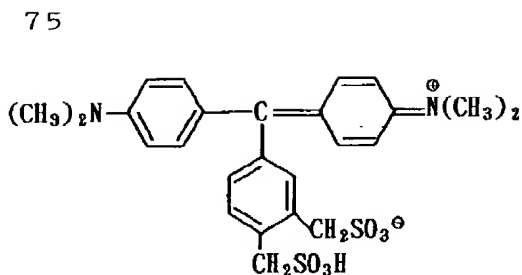
100mg/m²

【0152】

★ ★ 【化32】

(39)

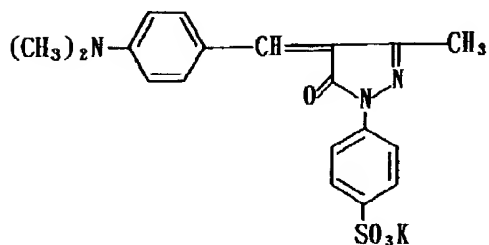
特開平8-179467

染料
(a)

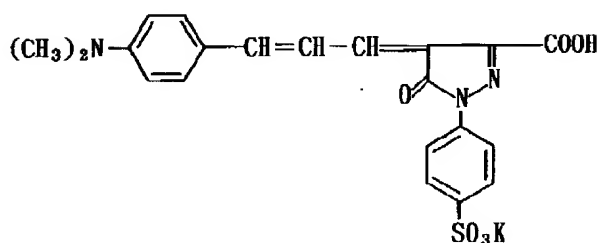
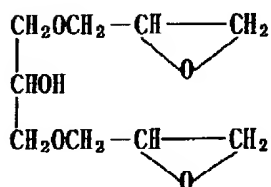
76

30mg/m²

(b)

75mg/m²

(c)

30mg/m²100mg/m²

【0153】

処方5 (バックング保護層組成)

マツト剤: 平均粒径5.0μmの単分散ポリメチルメタクリレート 50mg/m²

2

スルホコハク酸ナトリウム

ジ(2-エチルヘキシル)エステル

10mg/m²

得られた試料をステップウエッジと密着しHe-Neレーザ
 ー光の代用特性として波長633nmの露光を行ってから、

* 像機(GR-26SR コニカ(株)製)にて下記条件で処理
 した。

下記組成の現像液及び定着液を用いて迅速処理用自動現*

【0154】

(現像液処方)

亜硫酸ナトリウム

55g/リットル

炭酸カリウム

40g/リットル

ハイドロキノ

24g/リットル

4-メチル-4-ヒドロキシメチル-1-フェニル

-3-ヒドラゾリドン(ジメゾンS)

0.9g/リットル

臭化カリウム

5g/リットル

(40)

特開平8-179467

77

78

5-メチルベンゾトリアゾール

0.13g/リットル

ほう酸

2.2g/リットル

ジエチレングリコール

40g/リットル

6-プロピル-2-チオウラシル

60mg/リットル

水と水酸化カリウムを加えて1リットル/pH10.4にする。
*【0155】(定着液処方)

*

(組成A)

チオ硫酸アンモニウム(72.5%W/V水溶液)

240ml

亜硫酸ナトリウム

17g

酢酸ナトリウム・3水塩

6.5g

硼酸

6.0g

クエン酸ナトリウム・2水塩

2.0g

(組成B)

純水(イオン交換水)

17ml

硫酸(50%W/Vの水溶液)

4.7g

硫酸アルミニウム(Al_2O_3 換算含量が8.1%W/Vの水溶液)

26.5g

定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順
に溶かし、1リットルに仕上げて用いた。この定着液の
pHは酢酸で4.8に調整した。

※定着 33℃ 17秒

水洗 常温 15秒

乾燥 40℃ 30秒

【0156】(現像処理条件)

20 得られた結果を下記表4に示す。

(工程) (温度) (時間)

【0157】

現像 35℃ 25秒

※ 【表4】

試料 No.	染料		感度	カブリ	ガンマ	網点品質	残色	備考
	染料No.	塗布量(mg/m ²)						
52	なし		100	0.012	15	2	5	比較
53	比較染料(5)	90	73	0.018	12	2	1	比較
54	比較染料(6)	90	81	0.020	11	3	2	比較
55	4	90	93	0.013	15	5	5	本発明
56	11	90	92	0.013	14	4	5	本発明
57	12	90	93	0.014	15	5	4	本発明
58	20	90	91	0.014	15	5	5	本発明
59	23	90	92	0.013	14	5	5	本発明
60	25	90	93	0.015	13	4	5	本発明
61	26	90	93	0.016	14	4	5	本発明
62	31	90	92	0.013	14	4	4	本発明
63	32	90	91	0.014	15	5	4	本発明
64	237	90	92	0.015	14	5	5	本発明
65	38	90	91	0.013	13	4	4	本発明
66	43	90	92	0.014	12	5	4	本発明
67	46	90	91	0.015	13	4	5	本発明
68	50	90	91	0.014	14	4	4	本発明

【0158】表4の結果から明らかなように本発明の染料の固体微粒子分散体を含有する写真感光材料は、感度、カブリなどの写真特性に悪影響を及ぼすことが少なく、網点品質に優れ、現像処理後の残色汚染の極めて少ないことがわかる。

【0159】また、上記の本発明の各試料を、下記の現像処理条件で同様に処理したところ、感度、カブリ、残色性先に良好であった。

【0160】

(工程) (温度) (時間)

★現像 35℃ 15秒

定着 33℃ 10秒

水洗 常温 8秒

乾燥 50℃ 10秒

【0161】

【発明の効果】本発明の染料の固体微粒子分散体を含有する写真感光材料は、感度、カブリなどの写真特性に悪影響を及ぼすことが少なく、現像処理後の残色汚染が極めて少ない。

★50

【手続補正書】

【提出日】平成8年3月6日

【補正内容】

【手続補正1】

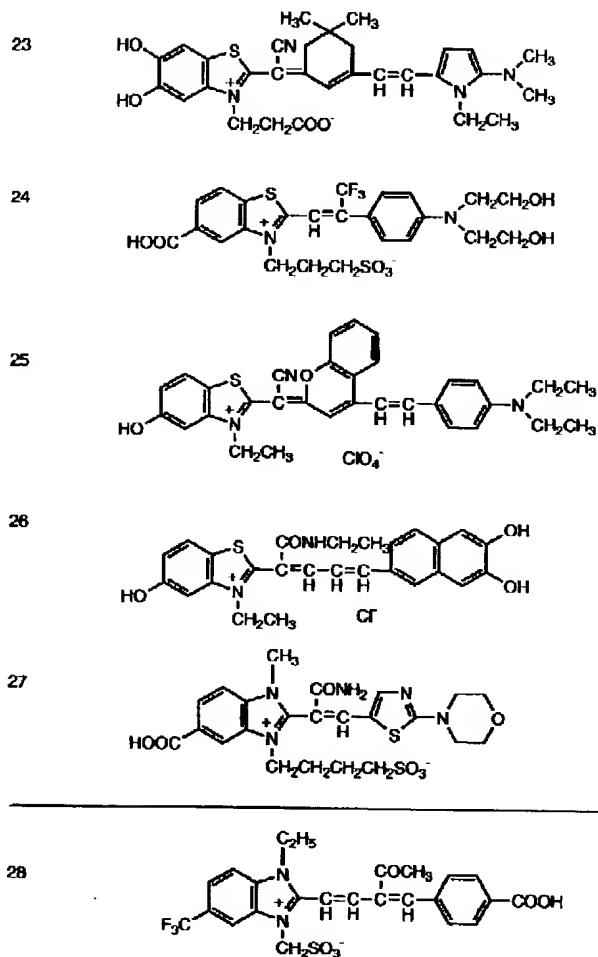
【0046】

【補正対象書類名】明細書

【化15】

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更



フロントページの続き

(72)発明者 駒村 大和良

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内